

[19] FEDERAL  
REPUBLIC  
OF GERMANY



GERMAN  
PATENT  
OFFICE

[12] Unexamined German Application  
[10] DE 195 16 028 A1

[21] File number 196 16 028.2  
[22] Application date 05-04-95  
[43] Publication date 11-07-96

[51] Int. Cl. <sup>6</sup>:

C 09 D 11/02  
C 09 D 7/12  
// C08J 3/09, C08K  
5/01, 5/101, 5/05

DE 195 16 028 A 1

[71] Applicant:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

[72] Inventor:  
Feustel, Dieter, Dr., 40789 Monheim, DE;  
Fies, Mathias, Dr. 47800 Krefeld, DE

- [54] Solvents for printing ink that are free of aromatic substances
- [57] The invention concerns solvents for printing ink that are free of aromatic substances, whereby the solvent is a solvent mixture, that is characterized by, that it contains
- a) 1 to 99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
  - b) 1 to 99% by weight of an ester of a C<sub>8</sub> to C<sub>22</sub> fatty acid with a total of up to 60 C atoms and/or
  - c) 1 to 99% by weight of a fatty alcohol with 6 to 36 C atoms.
- Further, the invention concerns printing ink that contains binding agents, pigments, solvents that are free of aromatic substances, as well as perhaps additives.

DE 195 16 028 A 1

## Description

## Area of the invention

The invention concerns the use of fatty acid derivatives as replacement for aromatic solvent components in solutions for printing inks. Further, the invention concerns printing inks that contain binding agents, pigments, solvents free of aromatic compounds, as well as perhaps additives.

## Prior art

In order to manufacture various types of printed products, one uses various printing technologies that can be divided into three main printing types: letterpress, flat printing (or also offset printing) as well as gravure printing.

In letterpress, the transfer of printing ink to the substrate takes place from hard, embossed letters that are covered with a thin layer of color by rubber rollers. The printing ink must be constituted in such a way that it dries relatively slowly and does not begin to harden prematurely. For modern, fast-running newspaper printing machines in rotary letter-printing processes, viscous, very slowly drying printing colors are required.

For offset printing, the form that is to be illustrated is fixated in zones of opposite polarity onto the printing plates. Thy hydrophobic viscous printing color moistens only the equally hydrophobic areas on the printing plates.

In the gravure printing process, the motive is engraved into the printing plate. After moistening the printing plate with the relatively thin fluid printing color, the surface is stripped and only the ink remains in the engraved recesses from which it is then transferred to the substrate that is to be printed. The examples above illustrate that printing ink must satisfy a number of requirements with respect to being economical. The main components of printing ink are pigments, the binding agents, solvents and additives with which the desired characteristics of the printing ink are changed. Depending on the use of the printing ink, the viscosity, the flow behavior and the adhesiveness can be set in this way. The various requirements of the physical characteristics given the economics, particularly of mass printing products, make high demands on the solvent used in the printing ink. On the one hand it must be in a position to dissolve various binding agents, as well as various additives; on the other hand, it has to allow that the viscosity can be set to the desired range.

On the basis of their low price, mineral oils were able to establish themselves as solvents in the area of printing inks. A disadvantage of these diluting agents based in hydrocarbons is, however, the fact that the solubility properties with respect to the binding agents used is bad. Thus, for example, for mineral oil one notes a deterioration of solubility properties for binding agents (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A 22 147 (1993)). In practice, solvents are therefore used in printing inks, sometimes with a high content of aromatic hydrocarbons

in order to compensate for the bad solubility properties of the aliphatic hydrocarbons in mineral oil. In offset printing, for example, natural resin-modified phenol resins and alkyd resins modified with drying oils are dissolved in mineral oils that boil at high temperatures, which contain 16 - 20% aromatics. (G.H. Hutchinson in "Solvent Problems in Industry", G. Kakabadse (ed.), Elsevier, New York (1984)). The aromatic components in solvents have, however, unfavorable effects on toxicology, as well as on the behavior of the solvent with respect to the environment.

The goal of the present invention, for the reasons mentioned, is to substitute at least equally good - in their environmental friendliness clearly superior substances - in place of the aromatic substances used in solvent mixtures for the manufacture of printing inks.

Surprisingly, it was now found that the aromatic components in solvents for printing ink can be completely replaced by fatty acid esters and fatty alcohols in various areas of application.

The use of fatty acid esters in printing inks has been known for a long time. Thus, particularly the triglycerides of unsaturated fatty acids are used for printing inks in the lithography process. The most often used oils are linseed oil and soy oil, as well as tall oil fatty acid ester (Encyclopedia of Chemical Technology, 13, 381 ff.). The purpose of these additives, however, lies in their function as binding agents that dry oxidative. Using the esters of unsaturated fatty acids as solvent in the manufacture of printing inks does not emerge from the pertinent works.

Publication DE-A 43 19 825 teaches the use of a cleaning paste for removing residuals of printing ink from the rubber print rollers or the printing blanket. In addition to abrasive components, the cleaning paste contains 10 to 25% fatty acid ester and that as methyl ester and ethyl ester. Particularly the soy methyl ester and rape seed oil methyl ester are expressly mentioned. From the publication it can, however, not be learned that the fatty acid esters are also suitable for the manufacture of a printing ink, and not only in connection with abrasive substances for cleaning the ink rollers.

Publication US 5,340,493 also concerns the cleaning of print rollers, print blankets and printing machines. Here, cleaning solutions consisting of tall oil fatty acid alkyl ester, organic solvent and a tenside are revealed. The goal of the invention was a cleaning solution for printing machine components, the use of such in the manufacture of printing inks is not obvious at any point.

In publication DE-C-3-25 12 734, a saturated fatty acid ester is added to the ink as separating agent. Here, the goal is an improved wipe-off behavior during ink application onto non-absorbent surfaces. However, the ink does not contain any mineral oil.

It is known from publications US 3,946,138, as well as US, 4,069,170 that pertains to it, that printing inks used for transfer printing can contain an aliphatic mono alcohol as carrier. For this, for example, cetyl alcohol, myristyl alcohol and stearyl alcohol are mentioned. From the description, as well as from the examples it can be seen that the quantity of alcohol is at least 40% by weight of the ink. Mineral oils are not mentioned.

## Description of the invention

Subject matter of the invention is the use of a solvent mixture for the manufacture of printing ink, characterized by, that the solvent mixture contains:

- a) 1 to 99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
- b) 1 to 99% by weight of fatty acid ester of  $C_8$  to  $C_{22}$  fatty acids with a total of up to 60 C atoms and/or
- c) 1 to 99% by weight of fatty alcohols with 6 to 36 C atoms.

Preferred is the use of such solvent mixtures that contain an excess of a mineral oil that is free of aromatic substances, in addition to fatty acid esters and/or fatty alcohols.

Particularly preferred is such an embodiment that contains a solvent mixture of:

- a) 80 to 99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
- b) 1 to 20% by weight of fatty acid ester of  $C_8$  to  $C_{22}$  fatty acids with a total of up to 60 C atoms and/or
- c) 1 to 20% by weight fatty alcohols with 6 to 36 C atoms.

Hereby, the expert immediately sees that the maximum amount of the mineral oil that is free of aromatic substances in the solvent mixture decreases to a maximum of 98% by weight when fatty acid esters and fatty alcohols are used simultaneously.

The expression "free of aromatic substances" thereby refers to mineral oils that do not have more than 2% by weight of aromatic components. However, preferred are mineral oils that have an aromatic component of less than 1% by weight of which those with less than .5% by weight are particularly preferred.

The mineral oils are used in the solvent for manufacturing the printing ink at no less than 1% by weight, however, also not more than 99% by weight, whereby particularly the use of 80 - 90% by weight is preferred as it relates to the solvent mixture.

The mineral oil that is used preferably boils at a range of 100 to 350° C. Particularly preferred in accordance with the invention are such mineral oils whose boiling point is between 240 and 330° C, whereby those mineral oils are particularly preferred whose boiling range is between 270 and 310° C.

In addition to the mineral oil described, fatty acid esters can be used in order to improve the solubility of the binding agent. The fatty acid esters are thereby used in a range of 1 to 99% by weight related to the entire solvent agent content. Particularly preferred is the use in the range of 5 to 50% by weight whereby the range of 10 to 30% by weight is particularly preferred.

The acid number of the esters used should not exceed 5 mg KOH/g, preferred is less than 3 mg KOH/g, whereby acid numbers

of less than 2mg KOH/g are particularly preferred.

The fatty acid residuals of the fatty acids used can be saturated or unsaturated, linear or branched.

Within the meaning of the invention, for example, the esters of dodecenoic acid, decenoic acid, octenoic acid, octadecenoic acid, dodecadecenoic acid, decadecenoic acid, oleic acid, erucic acid, ricinolic acid, tall oil fatty acid, linolic acid, stearic acid, palmitic acid, heptadecanoic acid, nonadecanoic acid, isopalmitic acid, oleic acid, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, arachidic acid, linolenic acid and behenic acid can be used, whereby this listing of examples is not to be considered to have a limiting character.

Particularly preferred is the use of such fatty acid esters whose fatty acid residuals are of natural origin.

The fatty acid esters used in accordance with the invention can be saturated. However, particularly preferred, fatty acid esters are used that have at least one C-C double bond.

In accordance with the invention, those fatty acid esters can also be used that are available by transesterification of naturally occurring triglycerides such as, for example, suet, palm oil, peanut oil, rapeseed oil, cotton seed oil, soy oil, sunflower seed oil and linseed oil with corresponding alcohols and thus represent a mixture of esters with various natural fatty acids in changing composition. Hereby, in accordance with the invention, those triglycerides are preferred that have a high content of unsaturated fatty acid. This group includes, for example, sesame oil, rapeseed oil, linseed oil, corn oil, grain germ oil, soy oil, poppy seed oil, sunflower seed oil and perilla oil.

Within the meaning of the invention, even those saturated or unsaturated fatty acid esters can be used that can be obtained from the esterification of derivatives of naturally occurring fatty acids. Thus, for example, the ester of ricinolic acid, elaidic acid, pelargonic acid or the triglyceride of tall oil fatty acid can be used according to the invention.

All mono, di and tri-functional alcohols are suitable as alcohol component in the fatty acid ester. Among them are in particular the mono-functional, straight-chained and branched alkanols such as, for example, methanol, ethanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, tert.-butanol, pentanol, hexanol, 2-ethylhexanol, as well as the higher homologues. But also unsaturated alcohols such as allyl alcohol, butenyl alcohol, pentenyl alcohol, as well as the higher homologues up to the fatty alcohols such as, for example oleyl alcohol and eruca alcohol, as well as the diols that can be obtained from the reduction of dimer fatty acid esters can be used according to the invention. However, preferred is the use of fatty acids esterified with mono-functional alcohols in which the alcohol component has 1 to 8 C atoms and particularly preferred 1 - 4 C atoms.

In addition to such, or in place of the fatty acid ester, for the solution of the problem in accordance with the invention, fatty alcohols with 6 to 36 C atoms can be used. Just like the fatty acid esters, they are added in proportional quantities of between 1 and 99% by weight to the mineral oil. However, use of such in the range of 5 to 50% by weight is preferred, whereby the best results can be achieved in the range of 10 to 30% by weight.

The expert immediately sees that when fatty acid esters and fatty alcohols are used at the same time

in the solvent mixture, the sum of the two components may not exceed a total of 99% by weight in the solvent mixture.

The fatty alcohols used can be saturated or unsaturated, linear or branched.

Usable within the meaning of the invention are, for example, decanol, octanol, octenol, dodecenol, decenol, octadienol, dodecadienol, decadienol, oleyl alcohol, eruca alcohol, ricinol alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, palmityl alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, arachidyl alcohol, capryl alcohol, caprin alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol and behenyl alcohol, as well as their Guerbet alcohols, whereby this list of examples is not intended to have a limiting character.

The illustration path of the fatty alcohol is not relevant for use in accordance with the invention. The fatty alcohols preferably come, however, from fatty acids, whereby it can usually be assumed that they are obtained from the esters of fatty acids by reduction.

Particularly preferred is the use of such fatty alcohols that can be obtained in a reduction of esters of naturally occurring fatty acids.

The fatty alcohols used in accordance with the invention can be saturated. However, it is preferably that those that have at least one C-C double bond are used in the solvent mixture.

In accordance with the invention, those fatty alcohols can also be used that are obtained by the reduction of naturally occurring triglycerides such as suet, palm oil, peanut oil, rape seed oil, cotton seed oil, soy oil, sunflower oil and linseed oil or from the fatty acid esters of such that are obtained by esterification with corresponding alcohols, and which thus represent a mixture of various fatty alcohols.

Within the meaning of the invention, even such saturated or unsaturated fatty alcohols can be used that are obtainable from the esterification and reduction of derivatives of naturally occurring fatty acids. Thus, for example ricin alcohol or elaidyl alcohol or pelargon alcohol can be used in accordance with the invention.

In a preferred embodiment of the invention, the components of the solvent mixture are selected such that the solvent mixture is fluid at 20° C.

Further subject matters of the invention are printing inks that contain binding agents, pigments and solvent mixtures that contain

- a) 1-99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
- b) 1-99% by weight of fatty acid ester of C<sub>8</sub> to C<sub>22</sub> fatty acids with a total of up to 60 C atoms and/or
- c) 1 to 99% by weight fatty alcohols with 6 to 36 C atoms.

Particularly those printing inks are subject matter of the invention that contain

- a) 80-99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
- b) 1 to 20% by weight fatty acid ester of C<sub>8</sub> to C<sub>22</sub> fatty acids with a total of up to 60 C atoms

and/or

- c) 1 to 20% by weight fatty alcohols with 6 to 36 C atoms.

They can, if necessary, contain additional ingredients such as tensides, filler substances, stabilizers, desiccants and rheology improvement agents.

The printing inks can contain binding agents of resins that are known per se such as, for example, shellack, colophonium, phenol-modified colophonium, polyamide, phenol resins, polyurethane, polyepoxides, cellulose, nitrocellulose, polyacrylate, polyester, hydrocarbon resins, ketone resins, as well as preferably alkyd resins.

The solvent mixtures in accordance with the invention can be used in offset printing, transfer printing, flat printing, letterpress and/or in gravure printing ink.

#### Examples

The percentage specifications are, to the extent not otherwise specified, by weight

#### Example 1: Manufacture of gravure printing ink

100 parts of a pigment base (Hacolor P.Y.13) together with 100 parts of commercial drying alkyd resin based in soy oil (isophthalic acid, trimethylol propane, 1,500 dPa.s, 20° C), 10 parts cobalt-octoate with a cobalt content of 6%, 20 parts of a micronized polyethylene wax, 320 parts of a phenol-modified colophonium resin, 400 parts of a mineral oil that is free of aromatic substances and 40 parts of a linseed oil fatty acid propyl ester are ground in a three roll mill.

#### Comparative Example

In the above specified composition, instead of 400 parts of mineral oil that is free of aromatic substances and 40 parts linseed oil fatty acid propyl esters, 440 parts of a mineral oil containing 18% aromatic substances (boiling range 270 - 310° C, aniline point 72° C) were used.

The colors were compared typographically. The layer of printing color that was applied was 1.5 g m<sup>2</sup> ± 5% in all cases.

#### Example 2: Manufacture of an offset printing ink

100 parts of furnace soot, together with 10 parts of a micronized polyethylene wax, 35 parts of commercial drying alkyd resin based in soy oil (isophthalic acid, trimethylol propane, 1,500 dPa.s, 20° C), 2 parts cobalt octoate with 6% cobalt content, 65 parts of a phenol-modified colophonium resin, 50 parts gilsonite asphalt, 200 parts of mineral oil free of aromatic substances, 10 parts octadecenol and 30 parts rapeseed fatty acid propyl ester were molten together at 200° C and ground in a three roll mill.

#### Comparative Example

In the above specified composition, instead of 200 parts of mineral oil that is free of aromatic substances and 30 parts linseed oil fatty acid propyl esters and 10

parts octadecanol, 240 parts of a mineral oil containing 18% aromatic substances (boiling range 270 – 310° C, aniline point 72° C) were used.

The components were molten together at 200° C and ground in a three roll mill.

The colors were printed onto newsprint (52 g/m<sup>2</sup>) by rotary printing and compared typographically. The printing color layer that was applied was 1.5 g m<sup>2</sup> ± 5% in all cases.

#### Example 3: Manufacture of transfer printing ink

150 parts dispers-red 60 together with 50 parts dispers-blue 331, 200 parts of drying alkyd resin based in linseed oil-isophthalic acid, 10 parts cobalt-octoate 250 parts of a phenol-modified colophonium resin, 300 parts of a mineral oil that is free of aromatic substances, 25 parts of octadecanol and 25 parts oleic acid propyl ester are ground in a three roll mill.

#### Comparative Example

Instead of 300 parts of mineral oil that is free of aromatic substances, 25 parts of octadecanol and 25 parts of oleic acid propyl ester, 350 parts of a mineral oil were added to the above components as solvent, containing 18% aromatic substances and an aniline point 72° C, (boiling range 270 – 310° C). The resulting transfer printing ink was printed with a layer thickness of 1.5 g/m<sup>2</sup> and directly after printing, it was immediately pressed under and compared typographically.

The layer of printing color applied was 1.5 g m<sup>2</sup> ± 5% in all cases.

#### Claims

1. Use of a solvent mixture for the manufacture of printing inks, characterized by, that the solvent mixture contains
  - a) 1 to 99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
  - b) 1 to 99% by weight of fatty acid ester of C<sub>8</sub> to C<sub>22</sub> fatty acids with a total of up to 60 C atoms and/or
  - c) 1 to 99% by weight of fatty alcohols with 6 to 36 C atoms.
2. Use according to Claim 1; characterized by, that the solvent mixture contains
  - a) 80 to 99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances as well as
  - b) 1 to 20% by weight of fatty acid esters of C<sub>8</sub> to C<sub>22</sub> fatty acids with a total of up to 60 C atoms and/or
  - c) 1 to 20% by weight of fatty alcohols with 6 to 36 C atoms.
3. Use according to one of claims 1 or 2, characterized by, that the fatty acid residuals of the fatty acid esters contained in the solvent mixture are of natural origin.
4. Use according to one of claims 1 to 3, characterized by, that the fatty acid ester in the fatty acid residual has at least one C-C double bond.

5. Use according to one of claims 1 to 4, characterized by, that the fatty alcohols are naturally obtainable by the reduction of esters of naturally occurring fatty acids.

6. Use according to one of claims 1 to 5, characterized by, that the fatty alcohols contained in the solvent mixture have at least one C-C double bond.

7. Use according to one of claims 1 to 6, characterized by, that the solvent mixture is fluid at 20° C.

8. Use according to one of claims 1 to 7, characterized by, that the printing ink is an offset ink, transfer ink, flat printing ink, letter press ink and/or gravure press ink.

9. Printing ink containing a binding agent, a pigment and a solvent mixture, characterized by, that the solvent mixture contains

a) 1 to 99% by weight of a mineral oil that is free of aromatic substances

as well as

b) 1 to 99% by weight of an ester of a C<sub>8</sub> to C<sub>22</sub> fatty acid with a total of up to 60 C atoms

and/or

c) 1 to 99% by weight of a fatty alcohol with 6 to 36 C atoms.

BlankPage



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 16 028 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 09 D 11/02  
C 09 D 7/12  
// C 08 J 3/09, C 08 K  
5/01, 5/101, 5/05

21 Aktenzeichen: 195 16 028.2  
22 Anmeldetag: 4. 5. 95  
43 Offenlegungstag: 7. 11. 96

DE 195 16 028 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Feustel, Dieter, Dr., 40789 Monheim, DE; Fies,  
Mathias, Dr., 47800 Krefeld, DE

54 Aromatenfreie Lösungsmittel für Druckfarben

57 Die Erfindung betrifft aromatenfreie Lösungsmittel für Druckfarben, wobei das Lösungsmittel ein Lösungsmittelgemisch darstellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es  
a) 1 bis 99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls sowie  
b) 1 bis 99 Gew.-% eines Esters einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäure mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen und/oder  
c) 1 bis 99 Gew.-% eines Fettalkohols mit 6 bis 36 C-Atomen enthält.  
Weiterhin betrifft die Erfindung Druckfarben, die Bindemittel, Pigmente, aromatenfreie Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Additive enthalten.

DE 195 16 028 A 1

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Fettsäurederivaten als Ersatz für aromatische Lösungsmittelbestandteile in Lösungsmitteln für Druckfarben. Weiterhin betrifft die Erfindung Druckfarben, die Bindemittel, Pigmente, aromatenfreie Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Additive enthalten.

## Stand der Technik

Um die unterschiedlichsten Arten von Druckerzeugnissen herzustellen, bedient man sich verschiedener Drucktechniken, die sich in drei Hauptdruckarten einteilen lassen: den Hochdruck, den Flachdruck (oder auch Offsetdruck) sowie den Tiefdruck.

Beim Hochdruck erfolgt die Übertragung der Druckfarbe von harten, erhabenen Lettern, die durch Gummiwalzen mit einer dünnen Farbschicht bedeckt werden, auf das Substrat. Die Druckfarbe muß so beschaffen sein, daß sie relativ langsam trocknet und nicht vorzeitig auszuhärten beginnt. Für moderne, schnelllaufende Zeitungsdruckmaschinen im Rotations-Hochdruckverfahren werden viskose, sehr langsam trocknende Druckfarben benötigt.

Beim Offsetdruck wird die abzubildende Gestalt in Form von Zonen gegensätzlicher Polarität auf Druckplatten fixiert. Die hydrophobe, viskose Druckfarbe benetzt nur die ebenfalls hydrophoben Bereiche auf den Druckplatten.

Beim Tiefdruckprozeß wird das Motiv in die Druckplatte eingraviert. Nach dem Benetzen der Druckplatte mit der relativ dünnflüssigen Druckfarbe wird die Oberfläche abgestreift und es verbleibt nur noch Druckfarbe in den eingravierten Vertiefungen, von denen sie dann auf das zu bedruckende Substrat übertragen wird.

Die vorangegangenen Beispiele zeigen, daß Druckfarben vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen müssen. Die Hauptbestandteile einer Druckfarbe sind Pigmente, Bindemittel, Lösungsmittel und Additive, mit denen die gewünschten Eigenschaften der Druckfarben verändert werden. Je nach Einsatz der Druckfarbe können so beispielsweise die Viskosität, das Fließverhalten und die Klebrigkeit eingestellt werden. Die unterschiedlichen Anforderungen an die physikalischen Eigenschaften vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit, insbesondere bei den Massendruckerzeugnissen, stellen an das in der Druckfarbe verwendete Lösungsmittel hohe Anforderungen. Einerseits muß es in der Lage sein, die unterschiedlichsten Bindemittel sowie verschiedene Zusätze zu lösen, andererseits soll es eine Einstellung der Viskosität im gewünschten Bereich erlauben.

Aufgrund ihres günstigen Preises haben sich die Mineralöle als Lösungsmittel im Druckfarbenbereich durchsetzen können. Ein Nachteil dieser auf Kohlenwasserstoffen basierenden Verdüner liegt jedoch in der Tatsache, daß ihre Lösungseigenschaften in Bezug auf die eingesetzten Bindemittel schlecht sind. So stellt man beispielsweise bei Mineralöl mit abnehmendem Aromatengehalt eine Verschlechterung der Lösungseigenschaften für Bindemittel fest (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A 22, 147 (1993)). In der Praxis kommen daher in Druckfarben Lösungsmittel mit z. T. hohem Gehalt an aromatischen Kohlenwasser-

stoffen zum Einsatz, um die schlechten Lösungseigenschaften der aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Mineralöl zu kompensieren. Beim Offsetdruck beispielsweise werden naturharzmodifizierte Phenolharze und mit trocknenden Ölen modifizierte Alkydharze in hochsiedenden Mineralölen gelöst, die 16 bis 20% Aromaten enthalten (G. H. Hutchinson in "Solvent Problems in Industry", G. Kakabadse (ed.), Elsevier, New York (1984)). Die aromatischen Bestandteile im Lösungsmittel wirken sich jedoch ungünstig auf die Toxikologie sowie auf das Umweltverhalten des Lösungsmittels aus.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es aus den genannten Gründen, die aromatischen Bestandteile in zur Herstellung von Druckfarben benutzten Lösungsmittelgemischen durch in der Wirksamkeit mindestens gleich gute, in der Umweltverträglichkeit jedoch klar überlegene Stoffe zu substituieren.

Überraschend wurde jetzt gefunden, daß sich durch Fettsäureester und Fettalkohole die aromatischen Bestandteile in Lösungsmitteln für Druckfarben in den unterschiedlichsten Einsatzbereichen völlig ersetzen lassen.

Der Einsatz von Fettsäureestern in Druckfarben ist seit langem bekannt. So werden insbesondere die Triglyceride ungesättigter Fettsäuren für Druckfarben im Lithographieprozeß benutzt. Die am häufigsten eingesetzten Öle sind Leinsamen- und Sojaöl sowie Tallölfettsäureester (Encyclopedia of Chemical Technology, 13, 381 ff). Der Zweck dieser Zusätze liegt jedoch in ihrer Funktion als oxidativ trocknendes Bindemittel. Eine Verwendung von Estern ungesättigter Fettsäuren als Lösungsmittel bei der Druckfarbenherstellung geht aus den einschlägigen Werken nicht hervor.

Die Druckschrift DE-A 43 19 825 lehrt den Gebrauch einer Reinigungspaste zum Entfernen von Rückständen und Druckfarben von Gummi-Druckwalzen oder Drucktüchern. Neben abrasiven Bestandteilen enthält die Reinigungspaste 10 bis 25% Fettsäureester, und zwar als Methyl- und Ethylester. Insbesondere der Soja- und der Rapsölsäuremethylester werden ausdrücklich erwähnt. Aus der Druckschrift läßt sich jedoch nicht entnehmen, daß die Fettsäureester auch zum Herstellen einer Druckfarbe geeignet sind, und nicht nur in Verbindung mit abrasiven Stoffen zum Reinigen von Farbwalzen.

Ebenfalls mit der Reinigung von Druckwalzen, -tüchern und -maschinen beschäftigt sich die Druckschrift US 5,340,493. Hier werden Reinigungslösungen bestehend aus Tallölfettsäure-alkylester, organischem Lösungsmittel und einem Tensid offenbart. Ziel der Erfindung war eine Reinigungslösung für Druckmaschinenbestandteile, die Verwendung derselben bei der Herstellung von Druckfarben ist an keiner Stelle nahegelegt.

In der Druckschrift DE-C-3-25 12 734 wird einer Tinte ein gesättigter Fettsäureester als Trennmittel zugegeben. Ziel ist hier ein verbessertes Abwischverhalten beim Tintenauftrag auf nichtsaugende Oberflächen. Die Tinte enthält jedoch kein Mineralöl.

Es ist aus den Druckschriften US 3,946,138 sowie der dazugehörigen US 4,069,179 bekannt, daß für den Transferdruck benutzte Drucktinten als Träger einen aliphatischen Monoalkohol enthalten können. Hierzu werden beispielsweise Cetylalkohol, Myristylalkohol und Stearylalkohol genannt. Aus der Beschreibung sowie aus den Beispielen geht hervor, daß die eingesetzte Alkoholmenge mindestens 40 Gew.-% der Tinte ausmacht. Mineralöle werden nicht erwähnt.



## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Lösungsmittelgemischs zur Herstellung von Druckfarben, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch

- a) 1 bis 99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls
- sowie
- b) 1 bis 99 Gew.-% Fettsäureester von  $C_8$ - bis  $C_{22}$ -Fettsäuren mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen und/oder
- c) 1 bis 99 Gew.-% Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen

enthält.

Bevorzugt ist die Verwendung solcher Lösungsmittelgemische, die neben den Fettsäureestern und/oder den Fettalkoholen ein aromatenfreies Mineralöl im Überschuß enthalten.

Insbesondere bevorzugt ist eine solche Ausführungsform, bei der das Lösungsmittelgemisch

- a) 80 bis 99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls
- sowie
- b) 1 bis 20 Gew.-% Fettsäureester von  $C_8$ - bis  $C_{22}$ -Fettsäuren mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen und/oder
- c) 1 bis 20 Gew.-% Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen

enthält.

Hierbei ist dem Fachmann sofort ersichtlich, daß sich der maximale Anteil an aromatenfreiem Mineralöl im Lösungsmittelgemisch beim gleichzeitigen Einsatz zusammen mit Fettsäureestern und Fettalkoholen auf maximal 98 Gew.-% verringert.

Der Ausdruck "aromatenfrei" bezieht sich dabei auf Mineralöle mit nicht mehr als 2 Gew.-% aromatischer Bestandteile. Bevorzugt werden jedoch Mineralöle mit einem Aromatenanteil von weniger als 1 Gew.-%, von denen diejenigen mit weniger als 0,5 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind.

Die Mineralöle werden in dem zur Herstellung der Druckfarbe benutzten Lösungsmittelgemisch in einem Gewichtsanteil von nicht weniger als 1 Gew.-%, jedoch auch nicht mehr als 99 Gew.-%, eingesetzt, wobei insbesondere ein Einsatz von 80–99 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittelgemisch bevorzugt ist.

Das verwendete Mineralöl siedet bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 350°C. Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß solche Mineralöle eingesetzt, deren Siedebereich zwischen 240 und 330°C liegt, wobei diejenigen ganz besonders bevorzugt werden, deren Siedebereich zwischen 270 und 310°C liegt.

Zusätzlich zum beschriebenen Mineralöl können Fettsäureester eingesetzt werden, um die Löslichkeit des Bindemittels zu verbessern. Die Fettsäureester werden dabei in einem Bereich von 1 bis 99 Gew.-% bezogen auf den gesamten Lösungsmittelgehalt eingesetzt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, wobei der Bereich von 10 bis 30 Gew.-% ganz besonders bevorzugt ist.

Die Säurezahl der eingesetzten Ester sollte 5 mg KOH/g nicht überschreiten, bevorzugt ist eine Unterschreitung des Werts 3 mg KOH/g, wobei Säurezahlen

von weniger als 2 mg KOH/g besonders bevorzugt sind.

Die Fettsäurereste der eingesetzten Fettsäuren können gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein.

Im Sinne der Erfindung können beispielsweise die Ester der Dodecensäure, Decensäure, Octensäure, Octadiensäure, Dodecadiensäure, Decadiensäure, Ölsäure, Erucasäure, Ricinolsäure, Tallölfettsäure, Linolsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Isopalmitinsäure, Ölsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Arachinsäure, Linolensäure und Behensäure eingesetzt werden, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz solcher Fettsäureester, deren Fettsäurereste natürlichen Ursprungs sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Fettsäureester können gesättigt sein. Es werden jedoch ganz besonders bevorzugt solche eingesetzt, die im Fettsäurerest mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweisen.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettsäureester, die durch Umesterung natürlich vorkommender Triglyceride wie z. B. Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl mit entsprechenden Alkoholen erhältlich sind und somit ein Gemisch von Estern unterschiedlicher natürlicher Fettsäuren in wechselnder Zusammensetzung darstellen. Hierbei sind erfindungsgemäß solche Triglyceride bevorzugt die einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren aufweisen. Hierzu zählen beispielsweise Sesamöl, Rüböl, Leinöl, Maisöl, Getreidekeimöl, Sojabohnenöl, Mohnöl, Sonnenblumenöl und Perillaöl.

Im Sinne der Erfindung können auch solche gesättigten oder ungesättigten Fettsäureester zum Einsatz kommen, die aus der Veresterung von Derivaten natürlich vorkommender Fettsäuren erhältlich sind. So sind beispielsweise die Ester der Ricinensäure, der Elaidinsäure, der Pelargonsäure oder das Triglycerid der Tallölfettsäure erfindungsgemäß brauchbar.

Als Alkoholkomponente im Fettsäureester geeignet sind alle mono-, di- und trifunktionellen Alkohole. Hierzu zählen insbesondere die monofunktionellen geradkettigen und verzweigten Alkanole wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol sowie die höheren Homologen. Doch auch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, Butenylalkohol, Pentenylalkohol sowie die höheren Homologen bis zu den Fettalkoholen wie z. B. dem Oleylalkohol und dem Erucaalkohol sowie auch die aus der Reduktion von Dimerfettsäureestern erhältlichen Dirole können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugt ist allerdings der Einsatz von mit monofunktionellen Alkoholen veresterten Fettsäuren, bei denen die Alkoholkomponente 1 bis 8 C-Atome und insbesondere bevorzugt 1–4 C-Atome aufweist.

Zusätzlich zu den, oder anstatt der Fettsäureester können zur erfindungsgemäßen Lösung der Aufgabe auch Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen eingesetzt werden. Ebenso wie die Fettsäureester werden sie anteilig in Mengen zwischen 1 und 99 Gew.-% dem Mineralöl zugegeben. Ein Einsatz im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% ist jedoch bevorzugt, wobei insbesondere im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% die besten Ergebnisse zu erzielen sind.

Dem Fachmann offenbart sich sofort, daß bei gleichzeitigem Einsatz von Fettsäureester und Fettalkohol im

Lösungsmittelgemisch die Summe dieser beiden Komponenten insgesamt 99 Gew.-% im Lösungsmittelgemisch nicht übersteigen darf.

Die eingesetzten Fettalkohole können gesättigt oder ungesättigt und linear oder verzweigt sein.

Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucalalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Palmitylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll.

Der Darstellungsweg des Fettalkohols spielt für den erfindungsgemäßen Einsatz keine Rolle. Die Fettalkohole stammen jedoch bevorzugt von Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz solcher Fettalkohole, die aus der Reduktion von Estern natürlich vorkommender Fettsäuren erhältlich sind.

Die erfindungsgemäß benutzten Fettalkohole können gesättigt sein. Es werden jedoch im Lösungsmittelgemisch bevorzugt solche eingesetzt, die mindestens eine C—C-Doppelbindung aufweisen.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkohole, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen.

Im Sinne der Erfindung können auch solche gesättigten oder ungesättigten Fettalkohole zum Einsatz kommen, die aus der Veresterung und Reduktion von Derivaten natürlich vorkommender Fettsäuren erhältlich sind. So sind beispielsweise der Ricinenalkohol, der Elaidylalkohol oder der Pelargonalkohol erfindungsgemäß brauchbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Komponenten des Lösungsmittelgemisches so gewählt, daß das Lösungsmittelgemisch bei 20°C flüssig ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Druckfarben, die Bindemittel, Pigmente und ein Lösungsmittelgemisch enthalten, das

- a) 1—99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls sowie
- b) 1 bis 99 Gew.-% Fettsäureester von C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen und/oder
- c) 1 bis 99 Gew.-% Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen

enthält.

Insbesondere sind solche Druckfarben Gegenstand der Erfindung, die

- a) 80—99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls sowie
- b) 1 bis 20 Gew.-% Fettsäureester von C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen

und/oder

- c) 1 bis 20 Gew.-% Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen

enthalten.

Sie können gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe wie Tenside, Füllstoffe, Stabilisatoren, Sikkative und Rheologieverbesserer enthalten.

Die Druckfarben können als Bindemittel die an sich bekannten Harze wie beispielsweise Schellack, Kolophonium, Phenol-modifiziertes Kolophonium, Polyamide, Phenolharze, Polyurethane, Polyepoxide, Cellulose, Nitrocellulose, Polyacrylate, Polyester, Kohlenwasserstoffharze, Ketonharze sowie bevorzugt Alkydharze enthalten.

Die erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemische können in Offset-, Transfer-, Flach-, Hoch- und/oder Tiefdruckfarben verwendet werden.

#### Beispiele

Alle prozentualen Angaben verstehen sich, sofern nicht anders vermerkt, als Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1: Herstellung einer Tiefdruckfarbe

100 Teile einer Pigmentbase (Hacolor P.Y. 13) zusammen mit 100 Teilen eines handelsüblichen, trocknenden Alkydharzes auf Basis Sojaöl (Isophthalsäure, Trimethylolpropan, 1500 dPa·s, 20°C), 10 Teilen Cobalt-Octoat mit einem Cobalt Anteil von 6%, 20 Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 320 Teilen eines Phenol-modifizierten Kolophoniumharzes, 400 Teilen eines aromatenfreien Mineralöls und 40 Teilen eines Leinölfettsäurepropylesters werden auf einem Dreiwalzenstuhl angerieben.

#### Vergleichsbeispiel

In der oben angegebenen Zusammensetzung wurden anstatt 400 Teilen aromatenfreien Mineralöls und 40 Teilen Leinölfettsäurepropylesters 440 Teile eines Mineralöls mit einem Aromatengehalt von 18% (Siedebereich 270—310°C, Anilinpunkt 72°C) verwendet.

Die Farben wurden einem drucktechnischen Vergleich unterzogen. Die aufgetragene Druckfarbenschicht betrug in allen Fällen 1,5 g m<sup>-2</sup> ± 5%.

#### Beispiel 2: Herstellung einer Offsetdruckfarbe

100 Teile Furnace-Ruß wurden zusammen mit 10 Teilen eines mikronisierten Polyethylenwachses, 35 Teilen eines handelsüblichen, trocknenden Alkydharzes auf Basis Sojaöl (Isophthalsäure, Trimethylolpropan, 1500 dPa·s, 20°C), 2 Teilen Cobalt-Octoat mit einem Cobalt Anteil von 6%, 65 Teilen eines Phenol-modifizierten Kolophoniumharzes, 50 Teilen Gilsonite Asphalt, 200 Teilen eines aromatenfreien Mineralöls, 10 Teilen Octadecenol und 30 Teilen Rapsfettsäurepropylester bei 200°C zusammengeschmolzen und auf einem Dreiwalzenstuhl angerieben.

#### Vergleichsbeispiel

In der oben angegebenen Zusammensetzung wurden anstatt 200 Teilen aromatenfreien Mineralöls, 30 Teilen Rapsfettsäurepropylesters und 10 Teilen Octadecenols 240 Teile eines Mineralöls mit einem Aromatengehalt

von 18% (Siedebereich 270–310°C, Anilinpunkt 72°C) verwendet. Die Komponenten wurden bei 200°C zusammengeschmolzen und auf einem Dreiwalzenstuhl angerieben.

Die Farben wurden im Rotationsdruck auf Zeitungspapier (52 g/m<sup>2</sup>) gedruckt und einem drucktechnischen Vergleich unterzogen. Die aufgetragene Druckfarbenschicht betrug in allen Fällen 1,5 g m<sup>2</sup> ± 5%.

#### Beispiel 3: Herstellung einer Transferdruckfarbe 10

150 Teile Dispers-Red 60 zusammen mit 50 Teilen Dispers-Blue 331, 200 Teile eines trocknenden Alkydharzes auf Basis von Leinöl-Isophthalsäure, 10 Teile Cobalt-Octoat, 250 Teile eines Phenol-modifizierten Kolophoniumharzes, 300 Teile eines aromatenfreien Mineralöls, 25 Teile Octadecenol und 25 Teile Ölsäurepropylester werden auf einem Dreiwalzenstuhl angerieben.

#### Vergleichsbeispiel 20

Anstatt 300 Teilen eines aromatenfreien Mineralöls, 25 Teilen Octadecenol und 25 Teilen Ölsäurepropylester wurden zu den obigen Komponenten als Lösungsmittel 350 Teile eines Mineralöls mit einem Aromatengehalt von 18% und einem Anilinpunkt von 72°C (Siedebereich von 270–310°C) gegeben. Die resultierende Transferdruckfarbe wurde mit einer Schichtdicke von 1,5 g/m<sup>2</sup> angedruckt sowie unmittelbar nach dem Druck umgebügelt und einem drucktechnischen Vergleich unterzogen.

Die aufgetragene Druckfarbenschicht betrug in allen Fällen 1,5 g m<sup>2</sup> ± 5%.

#### Patentansprüche 35

1. Verwendung eines Lösungsmittelgemischs zur Herstellung von Druckfarben, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch
  - a) 1 bis 99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls
  - sowie
  - b) 1 bis 99 Gew.-% Fettsäureester von C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen
  - und/oder
  - c) 1 bis 99 Gew.-% Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen
 enthält.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch
  - a) 80 bis 99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls
  - sowie
  - b) 1 bis 20 Gew.-% Fettsäureester von C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen
  - und/oder
  - c) 1 bis 20 Gew.-% Fettalkohole mit 6 bis 36 C-Atomen
 enthält.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurereste der im Lösungsmittelgemisch enthaltenen Fettsäureester natürlichen Ursprungs sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureester im Fettsäurerest mindestens eine C–C-Doppelbin-

dung aufweisen.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettalkohole aus der Reduktion von Estern natürlich vorkommender Fettsäuren erhältlich sind.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die im Lösungsmittelgemisch enthaltenen Fettalkohole mindestens eine C–C-Doppelbindung aufweisen.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch bei 20°C flüssig ist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfarbe eine Offset-, Transfer-, Flach-, Hoch- und/oder Tiefdruckfarbe ist.

9. Druckfarbe, enthaltend ein Bindemittel, ein Pigment und ein Lösungsmittelgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch

- a) 1–99 Gew.-% eines aromatenfreien Mineralöls
- sowie
- b) 1 bis 99 Gew.-% eines Esters einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäure mit insgesamt bis zu 60 C-Atomen
- und/oder
- c) 1 bis 99 Gew.-% eines Fettalkohols mit 6 bis 36 C-Atomen

enthält.

- Leerseite -